

[Diphenyl-sulfoxydyl-(4,4')]-bis-[5-(2,3-diphenyl)-tetrazolium]-dijodid (Va): 1 g Bis-formazan V hat man in Chloroform mit 1,31 g Bleitetraacetat dehydriert. Das in Wasser schwer lösliche, amorphe Chlorid hat man in Wasser-Methanol 2:1 gelöst und mit Kaliumjodid-Lösung das Jodid gefällt (1,1 g). Das orange gefärbte Jodid wurde zuerst aus Methanol (Norit) mit Äther umgefällt und dann mehrmals aus Aceton-Methanol umkristallisiert. 0,5 g vom Smp. 185° (Zers.).

$C_{38}H_{28}ON_8SJ_2, H_2O$	Ber. C 49,77	H 3,30	N 12,23%
(916,20)	Gef. ,, 49,35	,, 3,11	,, 12,11%

Zusammenfassung.

Es wird die Herstellung von [3,3'-Dimethyl-diphenylen-(4,4')]-bis-[N-(N'-phenyl)-formazyl-benzol], [3,3'-Dimethoxy-diphenylen-(4,4')]-bis-[N-(N'-phenyl)-formazyl-benzol], [Diphenylen-(4,4')]-bis-[N-(N'-phenyl)-formazyl-benzol], [Diphenyl-thioureyl-(4,4')]-bis-[N-(N'-phenyl)-formazyl-benzol], Diphenyl-sulfoxydyl-(4,4')]-bis-[N-(N'-phenyl)-formazyl-benzol] und der entsprechenden Bis-tetrazoliumsalze beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

2. Synthese des D-Idomethylose-3-methyläthers¹⁾²⁾.

Desoxyzucker, 30. Mitteilung³⁾

von R. Fischer, H. R. Bolliger und T. Reichstein.

(2. XI. 53.)

In herzaktiven Glykosiden kommen eine Reihe von Hexamethylose-methyläthern vor, die – soweit bekannt – die Methylgruppe durchwegs in 3-Stellung tragen. Am längsten bekannt ist die D-Digitalose (D-Fucose-3-methyläther⁴⁾⁵⁾); in jüngerer Zeit wurden L-Thevetose (L-Glucomethylose-3-methyläther⁶⁾⁷⁾), D-Thevetose^{4)e)}, Acovenose (wahrscheinlich L-Talomethylose-3-methyläther⁸⁾) und Acofriose (wahrscheinlich L-Rhamnose-3-methyläther⁹⁾) aus solchen Glykosiden isoliert. Die zwei letztgenannten Zucker sind noch nicht synthetisiert worden. Bisher nicht in der Natur aufgefunden, aber synthetisch be-

¹⁾ Auszug aus der Diss. R. Fischer, Basel 1953.

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Seite 8.

³⁾ 29. Mitteilung: H. R. Bolliger & T. Reichstein, Helv. **36**, 302 (1953).

⁴⁾ Konstitutionsaufklärung: O. Th. Schmidt, W. Mayer & A. Distelmaier, A. **555**, 26 (1943).

⁵⁾ Synthese, vgl. F. Reber & T. Reichstein, Helv. **29**, 343 (1946); O. Th. Schmidt & E. Wernicke, A. **558**, 70 (1947); Ch. Tamm, Helv. **32**, 163 (1949).

⁶⁾ Isolierung, vgl. M. Frèrejacque & V. Hasenfratz, C. r. **222**, 815 (1946); **223**, 642 (1946).

⁷⁾ Synthese, vgl. F. Blindenbacher & T. Reichstein, Helv. **31**, 1669 (1948).

⁸⁾ J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. **33**, 485 (1950).

⁹⁾ Siehe spätere Mitteilung.

reitet wurde noch der D-Altromethylose-3-methyläther¹⁾, und aus methyliertem Fucoidin haben *Conchie & Percival*²⁾ L-Fucose-3-methyläther gewonnen. Aus den genannten Zuckern waren von den vier theoretisch möglichen Osazonen der D-Reihe bisher drei zugänglich und bekannt. Es fehlte dasjenige mit Xylo-Konfiguration, weil die entsprechenden Zucker Gulomethylose-3-methyläther und Idomethylose-3-methyläther nicht bekannt waren. Hier wird die Synthese des D-Idomethylose-3-methyläthers (XIV) beschrieben. Das daraus erhältliche Osazon stellt das genannte vierte Isomere dar. Dadurch wird es nun möglich, jeden neuen normalen Hexamethylose-3-methyläther zu identifizieren und konfigurativ einzuordnen.

Die Synthese wurde auf zwei prinzipiell gleichen Wegen, einmal über die β -Methylglykosid-Reihe und anschliessend über die α -Methylglykosid-Reihe durchgeführt. Der erste Weg erwies sich als vorteilhafter. Für die Synthese über die β -Reihe gingen wir von 4,6-Benzal- β -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (I) aus. Für die Entfernung des Benzalrestes wurde die Druckhydrierung mit *Raney-Nickel* benützt³⁾. Als Hauptprodukt entstand der β -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (II), daneben wurde etwas Hexahydro-benzyliden-Derivat (V) erhalten, das in Kristallen gewonnen werden konnte⁴⁾. Tosylierung von II mit überschüssigem Tosylchlorid in Pyridin gab das amorphe Tritosylat (III). Nach partieller Tosylierung von II mit 1,1 Mol Tosylchlorid und anschliessender Acetylierung wurde das rohe 6-Monotosylat-diacetat (VI) bereitet, das ebenfalls amorph blieb. Weitere Umsetzungen wurden mit dem Tritosylat III auf zwei Wegen durchgeführt. Erhitzen von III mit NaJ in Aceton gab das rohe Jodhydrin IV, das mit *Raney-Nickel* und Alkali katalytisch entjodet wurde⁵⁾. Das so erhaltene β -Methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methylester-ditosylat (X) kristallisierte. Die sehr beträchtliche amorphe Mutterlauge⁶⁾ wurde mit Na-Amalgam reduktiv detosyliert⁷⁾. Der entstandene rohe β -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (VII) wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die tiefer siedenden Anteile (Hauptmenge) gaben Kristalle, die sich aber sehr schlecht reinigen

1) *C. A. Grob & D. A. Prins*, Helv. **28**, 840 (1945).

2) *J. Conchie & E. G. V. Percival*, Soc. **1950**, 827.

3) Ausführung wie bei *E. Sorkin & T. Reichstein*³⁾ und *C. A. Grob & D. A. Prins*, Helv. **28**, 840 (1945), beschrieben. Milde saure Hydrolyse wäre hier wahrscheinlich ebenfalls leicht möglich.

4) Analoge Derivate wurden früher beschrieben, vgl. z. B. *C. A. Grob & D. A. Prins*, Helv. **28**, 840 (1945).

5) Zur Methodik vgl. *P. A. Levene & J. Compton*, J. Biol. Chem. **111**, 325 (1935); *F. G. Young & R. C. Elderfield*, J. Org. Chem. **7**, 247 (1942); *D. A. Prins*, Helv. **29**, 381 (1946).

6) Wahrscheinlich wäre es einfacher gewesen, aus dieser Mutterlauge das krist. Ditosylat X durch Chromatographie an Al_2O_3 abzutrennen.

7) Methodik vgl. *K. Freudenberg & F. Braun*, B. **55**, 3238 (1922); *P. A. Levene & J. Compton*, Am. Soc. **57**, 2306 (1935); *C. A. Grob & D. A. Prins*, Helv. **28**, 840 (1945).

liessen und daher wieder tosyliert wurden, wobei erneut krist. Ditosylat X entstand. Der bei obiger Destillation erhaltene amorphe Nachlauf gab bei der Tosylierung eine kleine Menge Kristalle vom Smp. 170—171°, die nicht weiter untersucht wurden. Detosylierung des krist. Ditosylats X mit Na-Amalgam lieferte den reinen β -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (VII) vom Smp. 61—63°. Schliesslich wurde auch die Überführung des Tritosylats III in VII mit LiAlH_4 untersucht. Primäre Tosyloxygruppen werden von diesem Reagens vorzugsweise in Methylgruppen übergeführt, während aus sekundären Tosyloxygruppen weitgehend die sekundäre HO-Gruppe regeneriert wird¹⁾²⁾. Kurze Behandlung des Tritosylats III mit LiAlH_4 gab ein Rohprodukt, das nach seiner Löslichkeit vorzugsweise das Ditosylat X enthalten dürfte, das aber nicht kristallisierte. Bei längerer Einwirkung von überschüssigem LiAlH_4 wurde aus III ein rohes Präparat von VII erhalten, das durch Tosylierung in 51 % Gesamtausbeute das krist. Ditosylat X lieferte. Die beiden Methoden sind für die präparative Gewinnung von reinem VII daher ungefähr gleichwertig. Acetylierung von VII gab das amorphe Diacetat VIII; durch Benzoylierung wurde das ebenfalls amorphe Dibenzoat IX erhalten. Saure Hydrolyse von VII gab den gesuchten D-Idomethylose-3-methyläther XIV als farblosen Sirup.

Genaugleichen Umsetzungen wurde der α -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XI) unterworfen. Über das amorphe Tritosylat XII und das amorphe Jodid XV wurde das amorphe Ditosylat XVI erhalten, das bei reduktiver Detosylierung den rohen α -Methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XIII) lieferte, der auch nach Destillation nicht kristallisierte. Zur Reinigung wurde er in das gut kristallisierende Bis-3,5-dinitrobenzoat XVII übergeführt. Auch hier konnte die Umwandlung des Tritosylats XII in XIII durch längeres Kochen mit LiAlH_4 in Äther durchgeführt werden. Das erhaltene Rohprodukt gab bei der Veresterung mit 3,5-Dinitrobenzoesäure den krist. Ester XVII in 45 % Gesamtausbeute. Alkalische Verseifung des reinen Esters XVII gab den reinen α -Methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther XIII. Dieser lieferte bei saurer Hydrolyse wieder den gesuchten Zucker XIV. Wegen der guten Kristallisierbarkeit des Ditosylats X sowie des β -Methyl-glykosids VII ist zur präparativen Bereitung von XIV der Weg über die β -Reihe günstiger.

1) H. Schmid & P. Karrer, Helv. **32**, 1371 (1949).

2) H. R. Bolliger & P. Ulrich, Helv. **35**, 93 (1952).

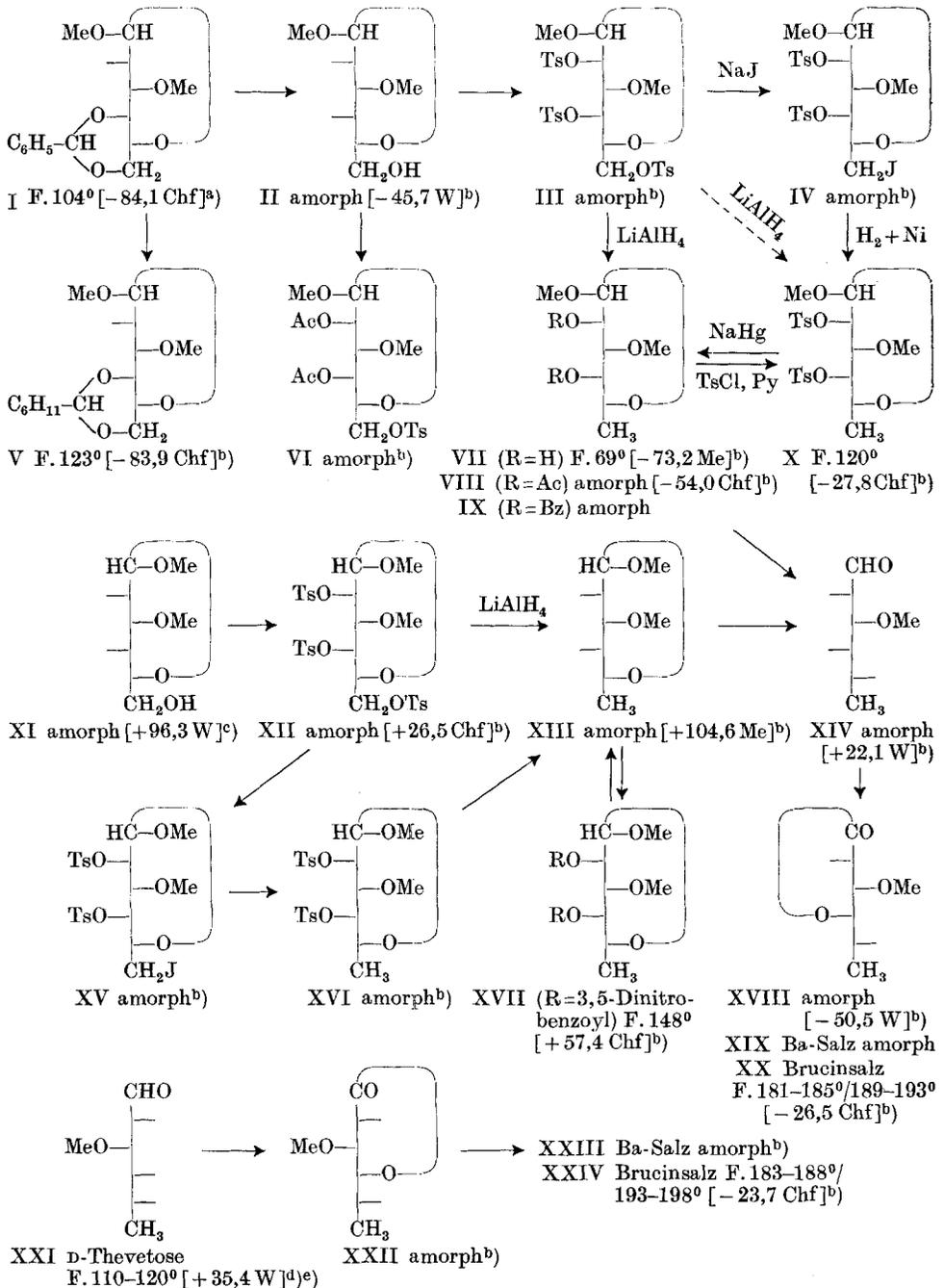
a) E. Sorkin & T. Reichstein, Helv. **28**, 1 (1945).

b) Exp. Teil dieser Arbeit.

c) M. Gyr & T. Reichstein, Helv. **28**, 226 (1945).

d) E. Vischer & T. Reichstein, Helv. **27**, 1332 (1944).

e) M. Frèrejacque & V. Hasenfratz, C. r. **223**, 642 (1946).



Ac = CH₃CO-, Bz = C₆H₅CO-, Ts = p-CH₃C₆H₄-SO₂-. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Chf = Chloroform, Me = Methanol, W = Wasser.

Osazone der Hexamethylose-3-methyläther.

Konfiguration und zur Gewinnung verwendeter Zucker	Smp.	$[\alpha]_D$ und Mutarotation ¹⁾ soweit bekannt
D-Ribo D-Altromethylose-3-methyläther	144–146°	+ 31° \rightarrow - 20° \pm 3° (Me; nach 48 Std.) ²⁾
D-Arabo D-Thevetose (XXI)		147–149°
D-Lyxo D-Digitalose D-Fucose-2,3-dimethyläther	179–180°	+ 0,5° \rightarrow + 18° (Py-Al 2:3; nach 24 Std.) ⁵⁾
D-Xylo D-Idomethylose-3-methyläther XIV		115–122°
L-Arabo	—	+ 110,8° \rightarrow + 40,3° (Py-Al 2:3; nach 49 Std.) ⁴⁾
L-Thevetose	126–130° bzw. 136–139°	+ 125,5° \rightarrow + 57,7° (Py-Al 2:3; ohne Zeitang.) ⁷⁾
L-Rhamnose-2,3-dimethyläther	128–130°	+ 57° (Py-Al 2:3; nach 17 Std.) ⁸⁾
L-Rhamnose-3-methyläther(Acofriose)	120°/139–142°	+ 128° \rightarrow + 27,9° (Py-Al 2:3; nach 42 Std.) ⁴⁾
DL-Arabo aus D- + L-Thevetosazon	163–167° ⁴⁾	0°
L-Lyxo	—	
L-Fucose-3-methyläther	178–179° ⁹⁾	Keine Drehung angegeben
Acovenose	182–183° ¹⁰⁾	- 20,7° \pm 4° (Py-Al 2:3; nach 7 Std.) ¹⁰⁾

Aus dem so gewonnenen Zucker konnte das Osazon (vgl. Tabelle) in üblicher Weise in mässiger Ausbeute kristallisiert erhalten werden.

Das aus XIV mit Bromwasser erhaltene Lacton XVIII war amorph. Aus diesem Lacton XVIII wurde das Ba-Salz XIX der zugehörigen Säure bereitet, das ebenfalls amorph blieb. Durch Umsetzung mit Benzylthiuroniumsulfat gewannen wir das Benzylthiuroniumsalz, das auch nicht kristallisierte. Hingegen konnte das analog bereitete Brucinsalz XX kristallisiert werden. Zur Charakterisierung

1) Me = Methanol, Py = Pyridin, Al = Äthanol.

2) C. A. Grob & D. A. Prins, Helv. **28**, 840 (1945).

3) E. Vischer & T. Reichstein, Helv. **27**, 1332 (1944).

4) H. Muhr, A. Hunger & T. Reichstein, spätere Mitteilung.

5) O. Th. Schmidt, W. Mayer & A. Distelmaier, A. **555**, 26 (1943); O. Th. Schmidt & E. Wernicke, A. **556**, 179 (1944).

6) Exper. Teil dieser Arbeit.

7) M. Frèrejacque & V. Hasenfratz, C. r. **222**, 815 (1946).

8) O. Th. Schmidt, E. Plankenhorn & F. Kübler, B. **75**, 579 (1942).

9) J. Conchie & E. G. V. Percival, Soc. **1950**, 827.

10) J. v. Euw & T. Reichstein, unpubliziertes Resultat.

des Zuckers ist dieses Salz jedoch wenig geeignet. Für Vergleichszwecke wurde nämlich auch D-Thevetose (XXI) ins amorphe Lacton XXII übergeführt, das ebenfalls ein krist. Brucinsalz XXIV lieferte. Dieses zeigte äusserst ähnliche Eigenschaften wie XX und gab bei der Mischprobe damit keine Schmelzpunkterniedrigung.

In nebenstehender Tabelle sind die Schmelzpunkte und Drehungen der vier isomeren Osazone der D-Reihe und, soweit bekannt, ihrer Antipoden zusammengestellt.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden, wo nichts anderes bemerkt, 1 Std. bei 0,02 Torr und 70° getrocknet, zur Analyse 3 Std. bei 0,01 Torr über P_2O_5 bei 100°.

4,6-Benzal- β -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (I)^a. Von den verschiedenen zu diesem Stoff führenden Wegen wurde der folgende benützt: 100 g D-Galaktose wurden mit Na-Acetat und Acetanhydrid acetyliert, das rohe Acetat wurde mit HBr in Eisessig umgesetzt und die erhaltene rohe Acetobromgalaktose (237 g) mit Methanol und Ag_2CO_3 ¹⁾ behandelt, worauf sich ca. 177 g rohes und 119 g (59,5%) krist. β -Methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ -tetracetat²⁾ vom Smp. 92–93° isolieren liessen. Verseifung mit $Ba(OH)_2$ in Methanol gab ca. 84% reines β -Methyl-D-galaktosid. Behandlung mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ ³⁾ gab 75,5% 4,6-Benzal- β -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ ⁴⁾ vom Smp. 188–189°. Dieses lieferte nach Reber & Reichstein⁵⁾ 74,5% 3-Carbäthoxy-Derivat vom Smp. 178–179° und daraus 88,5% Tosylat, Smp. 138–140°, sowie 70–90% 4,6-Benzal-2,3-anhydro- β -methyl-D-talosid- $\langle 1,5 \rangle$ ⁵⁾ vom Smp. 245–247°. Letzterer gab 92% des gesuchten Monomethyläthers (I)^a vom Smp. 101°.

β -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (II). 10 g 4,6-Benzal- β -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (I) vom Smp. 101° in 60 cm³ Methanol mit Suspension von 2 bis 3 g Raney-Nickel im Rotierautoklaven 18 Std. bei 70–80° und 80 Atü Wasserstoffdruck hydriert. Nach Erkalten wurde filtriert, mit Methanol nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum bei 50° eingedampft. Der grünliche Rückstand (7,65 g Sirup) wurde in 50 cm³ Wasser gelöst und sechsmal mit je 25 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser, dann mit Sodalösung gewaschenen Chloroformauszüge gaben nach Trocknen und Eindampfen 0,7 g (6,8%) rohes Hexahydrobenzal-derivat (V), siehe unten.

Die ausgeschüttelte wässrige Phase und die ersten Waschwasser wurden im Vakuum eingedampft und gaben 6,95 g II als hellgrünlichen Sirup. Zur Analyse wurde eine Probe bei 0,03 Torr und 100–130° Badtemperatur destilliert; $[\alpha]_D^{26} = -45,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,16$ in Wasser).

11,7 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{26} = -0,53^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde noch 20 Std. bei 0,01 Torr und 26° über P_2O_5 getrocknet, Einwage im Schweinchen.

2,680 mg Subst. gaben 4,387 mg CO₂ und 1,800 mg H₂O (OAB)
 C₈H₁₆O₆ (208,20) Ber. C 46,15 H 7,74% Gef. C 45,91 H 7,72%

1) Wahrscheinlich wäre hier Pb-Carbonat vorteilhafter.

2) E. Fischer & E. F. Armstrong, B. **34**, 2894 (1901).

3) Analog Vorschrift von K. Freudenberg, H. Toepffer & C. C. Andersen, B. **61**, 1750 (1928); Oldham & Bell²⁾; Bacon und Mitarb.);

4) J. W. H. Oldham & D. J. Bell, Am. Soc. **60**, 323 (1938), fanden Smp. 200°; J. S. D. Bacon, D. J. Bell & H. W. Kosterlitz, Soc. **1939**, 1248, fanden Smp. 198–201°; Sorkin & Reichstein⁵⁾ fanden Smp. 194–195°.

5) F. Reber & T. Reichstein, Helv. **28**, 1164 (1945), fanden für das 3-Carbäthoxy-Derivat Smp. 184–185°, für das 2-Tosyl-3-carbäthoxy-Derivat Smp. 143–144° und für das 2,3-Anhydro-talosid-Derivat den Smp. 248–249°.

4,6-Hexahydrobenzal- β -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (V). Das oben genannte Rohprodukt gab nach längerem Stehen Kristalle. Aus Äther farblose Nadeln, Smp. 123–125°; $[\alpha]_D^{25} = -83,90 \pm 1^\circ$ ($c = 2,298$ in Chloroform).

23,2 mg Subst. zu 1,0084 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{25} = -1,93^\circ \pm 0,02^\circ$

4,059 mg Subst. gaben 8,970 mg CO₂ und 3,080 mg H₂O (OAB)

3,245 mg Subst. verbr. 6,620 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C₁₅H₂₆O₆ Ber. C 59,58 H 8,67 —OCH₃ 20,53%

(302,36) Gef. „ 60,31 „ 8,49 „ 21,10%

6-Tosyl-2,4-diacetyl- β -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (VI). 0,4 g β -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (II) (2 Std. bei 0,02 Torr und 25° getrocknet) in 5 cm³ abs. Pyridin bei 0° mit 0,4 g (1,1 Mol.) reinem Tosylchlorid versetzt und 24 Std. bei 23° unter H₂O-Ausschluss stehengelassen. Dann wurde mit 1 cm³ Acetanhydrid versetzt und nochmals 24 Std. stehengelassen. Dann wurde mit Chloroform verdünnt, gut mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (750 mg) war ein blassgelblicher Sirup, der auch nach längerem Stehen nicht kristallisierte.

2,4,6-Tritosyl- β -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (III). 3,4 g trockener β -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (II) in 30 cm³ abs. Pyridin bei 0° mit der Lösung von 14 g (4,5 Mol.) reinem Tosylchlorid in 27 cm³ abs. Chloroform (alkoholfrei) versetzt und 60 Std. bei 23° stehengelassen. Dann wurde mit 3 g Eis versetzt und noch 4 Std. stehengelassen. Aufarbeitung wie bei VI gab 9,7 g (89%) blassgelben Schaum, der bisher nicht kristallisierte.

6-Jod-6-desoxy- β -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-ditosylat (IV). 4 g β -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-tritosylat (III) in 40 cm³ abs. Aceton mit 2,25 g (2,5 Mol.) NaJ im Einschlussrohr 12 Std. auf 100° erhitzt. Die Abscheidung von Na-Tosylat begann bereits nach 30 Min. Nach Erkalten wurde filtriert. Die mit Aceton gewaschenen Blättchen wogen 985 mg (85%). Das dunkelbraun gefärbte Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst und mit Na₂S₂O₃-Lösung, Sodalösung und Wasser gewaschen. Die nun farblose Lösung gab beim Eindampfen im Vakuum 3,75 g blassgelblichen Rückstand, der sofort weiter verarbeitet wurde.

β -Methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-ditosylat (X). 2,4 g rohes 6-Jod-6-desoxy- β -methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-ditosylat (IV) in 50 cm³ Methanol mit der Suspension von 1 bis 2 g Raney-Nickel in Wasserstoff geschüttelt, wobei allmählich 40 cm³ (ber. 38,4 cm³) 0,1-n. methanolische NaOH zugetropft wurden¹⁾. Dabei wurden 82 cm³ Gas (27°, 743 Torr) aufgenommen (ber. 95,3 cm³). Dann wurde filtriert, das Filtrat mit CO₂ neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit etwas Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die gewaschene und getrocknete Lösung hinterliess beim Eindampfen 2,01 g rohes Ditosylat. Dieses Produkt gab aus wenig Methanol bei 0° nach 24 Std. 460 mg rohe Kristalle. Dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol lieferte farblose Platten, Smp. 120–122°; $[\alpha]_D^{29} = -27,8^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,01$ in Chloroform).

20,3 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{29} = -0,56^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 16 Std. bei 0,03 Torr und 18° getrocknet.

3,921 mg Subst. gaben 7,600 mg CO₂ und 1,950 mg H₂O (OAB)

C₂₂H₂₈O₉S₂ (500,58) Ber. C 52,78 H 5,64% Gef. C 52,90 H 5,57%

Verarbeitung der amorphen Mutterlauge. 5,25 g amorphe Mutterlauge X wurden in 250 cm³ 90-proz. Methanol gelöst und mit insgesamt 275 g 2,5-proz. Na-Amalgam (in 5 Portionen zugesetzt) 24 Std. geschüttelt. Nach Abtrennung des Quecksilbers wurde mit CO₂ neutralisiert, im Vakuum bei 50° eingedampft und der Rückstand fünfmal je 200 cm³ Aceton ausgekocht. Aus dem Filtrat kristallisierte beim Abscheiden etwas p-

¹⁾ Zur Methodik vgl. C. A. Grob & D. A. Prins, Helv. **28**, 840 (1945), sowie F. G. Young & R. C. Elderfield, J. Org. Chem. **7**, 247 (1942).

Toluol-sulfinsaures Natrium in Prismen¹⁾, das durch Filtration entfernt wurde. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 10 cm³ Aceton aufgenommen und mit 40 cm³ abs. Äther versetzt. Die unlöslichen Anteile wurden nochmals analog behandelt. Die vereinigten klaren Lösungen gaben beim Eindampfen 2,3 g Rückstand, der im Molekularkolben bei 0,05 Torr destilliert wurde. Erhalten wurden 1,21 g Fraktion A (Badtemperatur bis 80°) und 920 mg Fraktion B (Badtemperatur 80–120°).

Fraktion A gab Kristalle, Smp. 30–40°, die sich nicht reinigen liessen. Daher wurde die ganze Menge (1,21 g) in 20 cm³ abs. Pyridin mit 2,9 g Tosylchlorid umgesetzt. Aufarbeitung wie bei II gab 3,2 g Rohprodukt und aus Methanol 2,49 g krist. Ditosylat X vom Smp. 120–122°.

Fraktion B. Diese Fraktion war amorph, sie wurde wie oben tosyliert. Das Rohprodukt (1,42 g) gab aus Chloroform-Äthanol (1:3) 50 mg feine Nadeln, Smp. 170–171°; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -41,0^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,78$ in Chloroform).

7,9 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{25} = -0,32^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 20 Std. bei 0,03 Torr und 70° getrocknet.

3,740 mg Subst. gaben 6,995 mg CO₂ und 1,850 mg H₂O (OAB)

C₂₂H₂₈O₁₀S₂ (516,56) Ber. C 51,16 H 5,46% Gef. C 50,75 H 5,54%

β -Methyl-D-idomethylsidosid-⟨1,5⟩-3-methyläther (VII). 2,5 g krist. β -Methyl-D-idomethylsidosid-⟨1,5⟩-3-methyläther-ditosylat (X) vom Smp. 120–122° wurden wie oben in 125 cm³ 90-proz. Methanol mit 137,5 g 2,5-proz. Na-Amalgam reduziert. Das Rohprodukt (1 g) wurde bei 0,01 Torr destilliert. Das Destillat (0,781 g; 76,5%) erstarrte zu farblosen Nadeln, Smp. 61–63°; $[\alpha]_{\text{D}}^{29} = -64,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (in Methanol). Aus Äther-Petroläther wollige Nadeln, Smp. 69,5–70°; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -73,2^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 2,1267$ in Methanol).

21,28 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{23} = -1,558^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 24 Std. bei 0,01 Torr und 24° über P₂O₅ getrocknet.

3,641 mg Subst. gaben 6,690 mg CO₂ und 2,770 mg H₂O (OAB)

C₈H₁₆O₅ (192,21) Ber. C 49,99 H 8,39% Gef. C 50,14 H 8,51%

Diacetat VIII. 300 mg β -Methyl-D-idosid-⟨1,5⟩-3-methyläther (VII) vom Smp. 61–63° in 6 cm³ abs. Pyridin mit 3 cm³ Acetanhydrid 24 Std. bei 20° stehengelassen und anschliessend 6 Std. auf 70° erwärmt. Übliche Aufarbeitung (mit Chloroform) gab einen Sirup, der bei 0,05 Torr und 120° Badtemperatur destilliert wurde. Das farblose Destillat (380 mg) zeigte $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -54,0^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 3,219$ in Chloroform).

32,5 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{26} = -1,74^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Das Acetat kristallisierte bisher nicht.

Dibenzoat IX. 60 mg β -Methyl-D-idosid-⟨1,5⟩-3-methyläther (VII) vom Smp. 61–63° in 2 cm³ abs. Pyridin bei 0° mit 153 mg (3,5 Mol.) Benzoylchlorid versetzt und unter H₂O-Ausschluss 16 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit 0,1 cm³ Methanol versetzt und noch 4 Std. stehengelassen. Aufarbeitung mit Chloroform und gutes Trocknen bei 0,01 Torr und 60° gab 100 mg fast farblosen Sirup, der bisher nicht kristallisierte.

Reduktion des Tritosylats III mit LiAlH₄. a) *Während 30 Min. in Tetrahydro-furan.* 500 mg Tritosylat III in 200 cm³ abs. Tetrahydro-furan (frisch über Na destilliert) mit 200 mg gepulvertem LiAlH₄ 30 Min. unter Rückfluss gekocht²⁾. Dann wurde abgekühlt, mit etwas Essigester und anschliessend mit 200 cm³ gesättigter Weinsäure-Seignette-Salz-Lösung (1:1) versetzt und dreimal mit je 20 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Wasser und Sodalösung gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen im Vakuum 450 mg Rückstand. Dieser liess sich auch nach Impfen mit X nicht kristallisieren. Nach reduktiver Detosylierung mit Na-Amalgam konnten aber daraus 86,5 mg (50%) destilliertes VII vom Smp. 30–40° gewonnen werden.

¹⁾ Vgl. C. A. Grob & D. A. Prins, Helv. **28**, 840, 846 (1945).

²⁾ H. R. Bolliger & P. Ulrich, Helv. **35**, 93 (1952), Fussnote.

b) Während 24 Std. in Äther. 1 g Tritosylat III in 30 cm³ abs. Äther suspendiert, mit 800 mg gepulvertem LiAlH₄ 24 Std. unter Rückfluss gekocht (H₂O-Ausschluss)¹⁾. Anschliessend wurde etwas Äthylacetat, dann 200 cm³ Weinsäure-Seignette-Salz-Lösung zugegeben und die Mischung (teilweise Emulsion) 40 Std. im Apparat mit Äther extrahiert. Nach 4 Std. waren 220 mg, nach 12 Std. weitere 30 mg und nach 24 Std. noch 50 mg (total 300 mg) Sirup gewonnen. Dieser wurde im Molekularkolben bei 0,06 Torr und 30–90° Badtemperatur destilliert. Das Destillat (250 mg, d.s. 87%) kristallisierte in kleinen Spiessen, Smp. 30–40°. In einem weiteren Ansatz wurde noch 1,8 g analoges Material bereitet. Das vereinigte Produkt (2,05 g) gab nach Tosylierung 3,2 g (60%) reines krist. Ditosylat X vom Smp. 120–122°, Mischprobe ebenso.

α -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-tritosylat (XII). 9,77 g α -Methyl-D-idosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther wurden, wie bei III beschrieben, tosyliert und gaben 27,66 g rohes Tritosylat als blassgelblich gefärbten Schaum; $[\alpha]_D^{18} = +26,5^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 2,04$ in Chloroform).

30,6 mg Subst. zu 1,49915 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,54^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

6-Jod- α -methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-ditosylat (XV). 23,95 g Tritosylat XII wurden in mehreren Ansätzen wie bei IV beschrieben, mit NaJ erhitzt und gaben 22,3 g Jodid (XV).

α -Methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-ditosylat (XVI). 22,3 g Jodid XV wurden wie bei X beschrieben katalytisch entjodet und gaben 16,89 g amorphes Ditosylat XVI.

Roher α -Methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XIII). 340 mg Ditosylat XVI wurden, wie bei VII aus X beschrieben, reduktiv detosyliert. Das Rohprodukt (128 mg) gab nach Destillation im Molekularkolben bei 0,02 Torr und 60–115° Badtemperatur 100 mg rohes α -Methylderivat XIII als farblosen Sirup.

α -Methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther-bis-3,5-dinitrobenzoat (XVII). 800 mg destillierter roher α -Methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XIII) in 2 cm³ abs. Pyridin gelöst, bei 0° mit der Lösung von 2,94 g (3,5 Mol.) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (Smp. 67–68°) in 10 cm³ abs. Benzol versetzt und 1 Tag unter H₂O-Ausschluss bei 20° stehengelassen. Hierauf wurde mit Chloroform verdünnt, mit etwas Wasser versetzt und noch 3 Std. stehengelassen. Dann wurde mit Chloroform im Scheidetrichter gespült und mehrmals mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wog 2,62 g. 130 mg davon wurden an 4 g Al₂O₃ chromatographiert. Die ersten vier mit Petroläther-Benzol eluierten Fraktionen gaben nur 13 mg amorphes Material. Die mit Benzol eluierten Fraktionen Nr. 5–7 (110 mg) gaben aus Methanol 100 mg Spiesse, Smp. 144–146°, die den gesuchten Ester XVII darstellten. Fraktion 8 (10 mg, eluiert mit Benzol-Methanol) gab aus Benzol-Methanol etwas 3,5-Dinitrobenzoesäureanhydrid in Nadeln, Smp. 211–212°.

Die Hauptmenge (2,49 g) roher Ester gab hierauf aus Methanol nach Impfen noch 1,45 g Kristalle.

Zur Analyse wurde die chromatographierte Probe nochmals aus Benzol-Methanol umkristallisiert. Blassgelbe Spiesse, Smp. 148–149°; $[\alpha]_D^{20} = +57,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,94$ in Chloroform).

9,5 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,536^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

4,120 mg Subst. gaben 6,875 mg CO₂ und 1,240 mg H₂O (OAB)

4,125 mg Subst. gaben 0,363 cm³ N₂ (25°; 735 Torr) (OAB)

C₂₃H₂₀O₁₅N₄ Ber. C 45,52 H 3,47 N 9,65%
(580,41) Gef. ,, 45,54 ,, 3,37 ,, 9,75%

Reiner α -Methyl-D-idomethylosid- $\langle 1,5 \rangle$ -3-methyläther (XIII). 860 mg Bis-3,5-dinitrobenzoat XVII vom Smp. 144–146° in 2 cm³ abs. Benzol heiss gelöst, mit der Lösung von 750 mg Ba(OH)₂·8H₂O in 30 cm³ Methanol versetzt, wobei sofort starke

¹⁾ Vgl. H. R. Bolliger & P. Ulrich, Helv. 35, 93 (1952), Fussnote.

Rotfärbung eintrat. Es wurde 3 Std. bei 45° stehengelassen. Die Lösung war orangegelb und reagierte gegen Phenolphthalein noch stark alkalisch. Nach Zusatz von 1 cm³ Wasser wurde mit CO₂ neutralisiert, kurz auf 80° erhitzt und filtriert. Die klare Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit abs. Alkohol aufgenommen, die filtrierte Lösung eingedampft und der Rückstand in Aceton aufgenommen. Die filtrierte Lösung wurde erneut eingedampft, der getrocknete Rückstand mit 1 cm³ Aceton aufgenommen und mit 10 cm³ abs. Äther versetzt, wobei noch ein klebriger Niederschlag entstand. Es wurde durch ein mit etwas Kieselgur gedichtetes Filter filtriert und der unlösliche Teil nochmals aus wenig Aceton mit Äther ausgefällt. Die vereinigten Lösungen gaben beim Eindampfen 340 mg blassgelben Sirup. Dieser lieferte bei der Destillation im Molekularkolben bei 0,03 Torr und 80–110° Badtemperatur 239 mg (84%) reinen Methyläther XIII als fast farblosen Sirup; $[\alpha]_D^{26} = +104^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,73$ in Methanol).

17,2 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{26} = +1,81^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Trocknung zur Analyse 2 Tage bei 12 Torr und 37° über P₂O₅, Einwage im Schweinchen (OAB).

4,241 mg Subst. gaben 7,790 mg CO₂ und 3,160 mg H₂O

C₈H₁₆O₅ (192,21) Ber. C 49,99 H 8,39% Gef. C 50,13 H 8,34%

Rückverwandlung in XVII. 20 mg reiner α -Methyl-D-idomethylosid-(1,5)-3-methyläther (XIII), wie beim Rohprodukt beschrieben, mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt, gaben 48 mg (80%) reine Kristalle, Smp. 146°, Mischprobe ebenso.

Reduktion des Tritosylats XII mit LiAlH₄. 3 g Tritosylat XII in 90 cm³ abs. Äther suspendiert, mit 2,4 g LiAlH₄ 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung wie bei VII aus III beschrieben gab 700 mg Extrakt, der nach Destillation im Molekularkolben bei 0,04 Torr und 60–120° Badtemperatur 630 mg (73%) farbloses Destillat lieferte. Umsetzung dieses Materials mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid gab 1,2 g (63%) krist. Ester XVII vom Smp. 138–140°; Misch-Smp. ebenso. Ausbeute an reinem XVII aus XII: 45%.

Idomethylose-3-methyläther (XIV). a) *Aus β -Methylglykosid VII.* 200 mg β -Methyl-D-idomethylosid-(1,5)-3-methyläther (VII) vom Smp. 61–63° wurden mit 10 cm³ 1-proz. H₂SO₄ 24 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die spez. Drehung betrug nach 2½ Std. +16°, dann wurde die Lösung leicht trüb. Die hellbraune Lösung wurde heiss mit reinem BaCO₃ neutralisiert, mit 30 mg gut ausgekochter Tierkohle versetzt und durch ein mit einer Spur ausgekochter Tierkohle gedichtetes Filter genutscht. Das klare Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand bei 0,02 Torr und 30° getrocknet. Der blassgelbe Sirup wurde mit 2 Tropfen abs. Äthanol verflüssigt, mit 3 cm³ Aceton und dann mit 12 cm³ abs. Äther versetzt. Nach Absitzen der entstandenen Fällung wurde filtriert und die unlöslichen Anteile nochmals wie oben mit Aceton-Äther gefällt. Die vereinigten Lösungen wurden eingedampft und hinterliessen 166 mg (89%) blassgelben Zuckersirup. Dieser wurde in 2 cm³ Wasser gelöst und nochmals mit einer Spur ausgekochter Tierkohle behandelt und filtriert. Das Filtrat hinterliess den reinen Zucker als farblosen Sirup; $[\alpha]_D^{17} = +22,1^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 2,02$ in Wasser).

20,03 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0,446^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 11 Tage bei 0,02 Torr und 21° über P₂O₅ getrocknet. Einwage im Schweinchen.

3,959 mg Subst. gaben 6,770 mg CO₂ und 2,830 mg H₂O (OAB)

C₇H₁₄O₅ (178,18) Ber. C 47,18 H 7,92% Gef. C 46,67 H 8,00%

Der Zucker kristallisierte bisher nicht.

b) *Aus α -Methylglykosid XIII.* 703 mg reiner α -Methyl-D-idomethylosid-(1,5)-3-methyläther (XIII) (über das Bis-dinitrobenzoat XVII gereinigt) wie bei a) beschrieben, aber nur 15 Std. hydrolysiert, gab 544 mg gereinigten Zuckersirup; $[\alpha]_D^{25} = +15,0^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ($c = 2,24$ in Wasser).

Osazon¹⁾. 200 mg D-Idomethylöse-3-methyläther (XIV) wurden in 4 cm³ 1-proz. Essigsäure mit 0,46 cm³ (3,5 Mol.) reinstem Phenylhydrazin und 0,1 cm³ 40-proz. NaHSO₃-Lösung in CO₂-Atmosphäre 2 Std. auf 100° erhitzt, wobei sich ein rötlichbraunes Öl abschied. Das CO₂ wurde hierauf durch zweimaliges Aufkochen und anschliessendes Evakuieren entfernt. Dann wurde auf 0° abgekühlt, durch längeres Reiben zur Kristallisation gebracht und 1 Std. bei 0° stehengelassen. Das pulverige Osazon wurde abgenutscht, mit 1-proz. Essigsäure gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äther durch Einengen und vorsichtigen Zusatz von Pentan gab 49 mg hellgelbe Nadeln, Smp. 115–122°; $[\alpha]_D^{16} = +61,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (25 Min.) $\rightarrow 15,6^{\circ} \pm 3^{\circ}$ (24 Std. konst. in Pyridin-Äthanol 2:3).

10,11 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0,623^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$ (25 Min.) bzw. $0,158^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$ (24 Std. konst.).

Eine Probe wurde zur Analyse 12 Std. bei 0,01 Torr und 60° über P₂O₅ getrocknet, Gewichtsverlust 7,11%.

3,814 mg Subst. gaben 8,925 mg CO₂ und 2,318 mg H₂O (A. P.)

2,270 mg Subst. gaben 0,310 cm³ N₂ (26°, 742 Torr) (OAB)

4,160 mg Subst. verbr. 3,495 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (A. P.)

C ₁₉ H ₂₄ O ₃ N ₄	Ber. C 64,02	H 6,79	N 15,73	—OCH ₃ 8,71%
(356,45)	Gef. „ 63,86	„ 6,80	„ 15,22	„ 8,69%

D-Idomethylönsäure-3-methyläther-Lacton (XVIII). 350 mg D-Idomethylöse-3-methyläther (XIV) wurden in 6 cm³ Wasser mit 470 mg (1,5 Mol.) Brom wie üblich oxydiert²⁾ und gaben 340 mg rohes Lacton, das bei der Destillation im Molekularkolben bei 0,05 Torr und 80–110° Badtemperatur 262,9 mg farbloses Destillat lieferte. $[\alpha]_D^{23} = -50,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,09$ in Wasser).

16,4 mg Subst. zu 1,49915 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0,55^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 7 Tage bei 12 Torr und 22° über P₂O₅ getrocknet. Einwage im Schweinchen.

3,975 mg Subst. gaben 6,920 mg CO₂ und 2,500 mg H₂O (OAB)

C₇H₁₂O₅ (176,17) Ber. C 47,72 H 6,87% Gef. C 47,51 H 7,04%

Bariumsalz des D-Idomethylönsäure-3-methyläthers (XIX). 126,8 mg destilliertes Lacton XVIII wurden mit 11 cm³ wässriger 0,1-n. Ba(OH)₂-Lösung 40 Min. auf 100° erhitzt. Dann wurde mit CO₂ neutralisiert, aufgeköcht und durch ein kleines, mit einer Spur ausgekochter Tierkohle gedichtetes Filter genutscht. Die klare, farblose Lösung wurde im Vakuum eingedampft, erneut in etwas Wasser aufgenommen und nochmals mit einer Spur ausgekochter Kohle behandelt. Das eingedampfte Filtrat hinterliess das Ba-Salz als amorphe Masse. Zur Reinigung wurde in wenig heissem Methanol aufgenommen und mit viel Aceton gefällt. Das ausgefallene Pulver wurde abgenutscht und mit Aceton und Äther gewaschen.

S-Benzylthiuroniumsalz, aus obigem Ba-Salz mit S-Benzylthiuroniumsulfat bereitet, kristallisierte bisher nicht.

Brucinsalz des D-Idomethylönsäure-3-methyläthers (XX). 70 mg (0,134 mMol) obigen Ba-Salzes (2 Std. bei 0,01 Torr und 50° getrocknet) in 1 cm³ abs. Methanol heiss gelöst und mit der heissen Lösung von 135,7 mg (0,134 mMol) Brucinsulfat (C₂₃H₂₆O₄N₂)₂·H₂SO₄·7H₂O in 2 cm³ Methanol versetzt. Das BaSO₄ wurde aus-zentrifugiert und die klare Lösung auf 1 cm³ eingeengt. Durch Reiben entstanden Kristalle; die Abscheidung wurde durch 12stündiges Stehen bei 0° möglichst vervollständigt. Es wurde abgenutscht und mit etwas Methanol und Aceton gewaschen. Das Rohprodukt (64 mg, Smp. 170–180°) gab nach Umkristallisieren aus Methanol-Aceton und aus heissem

1) Dieser Versuch wurde von Herrn H. Muhr ausgeführt.

2) Vgl. z.B. die Vorschrift bei C. W. Shoppee & T. Reichstein, Helv. 23, 990 (1940).

Methanol farblose Prismen, Smp. 189–193°; $[\alpha]_D^{23} = -26,5^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,89$ in Chloroform).

13,4 mg Subst. zu 1,49915 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0,236^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,03 Torr und 100° getrocknet mit Einwaage im Schweinchen, Gewichtsverlust gef. 11,51%; für C₃₀H₄₀O₁₀N₂·4H₂O ber. 12,24%.

2,937 mg Subst. gaben 6,614 mg CO₂ und 1,732 mg H₂O (OAB)

3,075 mg Subst. gaben 0,136 cm³ N₂ (23°, 737 Torr) (OAB)

C ₃₀ H ₄₀ O ₁₀ N ₂	Ber. C 61,21	H 6,85	N 4,76%
(588,64)	Gef. „ 61,46	„ 6,60	„ 4,95%

D-Thevetonsäure-Lacton (XXII). 100 mg D-Thevetose (XXI) wurden in 2 cm³ Wasser mit 150 mg Brom wie üblich oxydiert und gaben 103 mg rohes Lacton, das bei der Destillation im Molekularkolben bei 0,05 Torr und 120–140° Badtemperatur 67 mg farbloses Destillat lieferte.

Ba-Salz der D-Thevetonsäure (XXIII). 65 mg D-Thevetonsäure-Lacton (XXII) wurden wie bei XIX beschrieben mit Ba(OH)₂-Lösung behandelt und aufgearbeitet. Es resultierten 86 mg amorphes Ba-Salz der D-Thevetonsäure (XXIII).

Brucinsalz der D-Thevetonsäure (XXIV). 40 mg von obigem Ba-Salz wie bei XX beschrieben mit 77,4 mg Brucinsulfat umgesetzt und aufgearbeitet. Umkristallisieren aus Methanol-Aceton gab 38 mg farblose Prismen vom Smp. 183–188°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das Salz bei 193–198°. Zur Drehung wurde das Präparat vom Smp. 183–188° (enthält 4 Mol Kristallwasser) verwendet; $[\alpha]_D^{23} = -23,7^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,97$ in Chloroform).

14,5 mg Subst. zu 1,499 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0,23^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,03 Torr und 100° über P₂O₅ getrocknet (Schweinchen).

7,439 mg Subst. gaben 0,883 mg Gewichtsverlust

C ₃₀ H ₄₀ O ₁₀ N ₂ ·4H ₂ O	Ber. 4H ₂ O 12,24%	Gef. H ₂ O 11,87%
---	-------------------------------	------------------------------

6,556 mg Subst. gaben 0,290 cm³ N₂ (19°, 737 Torr) (OAB)

C ₃₀ H ₄₀ O ₁₀ N ₂ (588,64)	Ber. N 4,76%	Gef. N 5,01%
---	--------------	--------------

Die Mischprobe von XXIV vom Smp. 183–188° mit dem Brucinsalz des D-Idomethylonsäure-3-methyläthers (XX) vom Smp. 189–193° schmolz bei 181–195°.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt, Basel, (Leitung E. Thommen) (OAB), teils im Mikroanalytischen Laboratorium A. Peisker, Brugg, (A. P.) durchgeführt.

Zusammenfassung.

Ausgehend vom α - und β -Methyl-D-galactosid-⟨1,5⟩ wurden jeweils auf zwei Wegen der α - und der β -Methyl-D-idomethylsidosid-⟨1,5⟩-3-methyläther bereitet. Das β -Derivat kristallisierte. Saure Hydrolyse der beiden Stoffe gab freien D-Idomethylsidosid-3-methyläther als Sirup. Es liess sich ein krist. Osazon daraus gewinnen, womit alle vier theoretisch möglichen Osazone der Hexamethylsidosid-3-methyläther der D-Reihe bekannt sind.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität, Basel.